

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-334156

(43)Date of publication of application : 25.11.2004

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
C08F220/18
G03F 7/004
H01L 21/027

(21)Application number : 2003-298079

(22)Date of filing : 22.08.2003

(71)Applicant : JSR CORP

(72)Inventor : SHIMA MOTOYUKI
ISHII HIROYUKI
YAMAMOTO MASASHI
MATSUDA DAIICHI
NAKAMURA ATSUSHI

(30)Priority

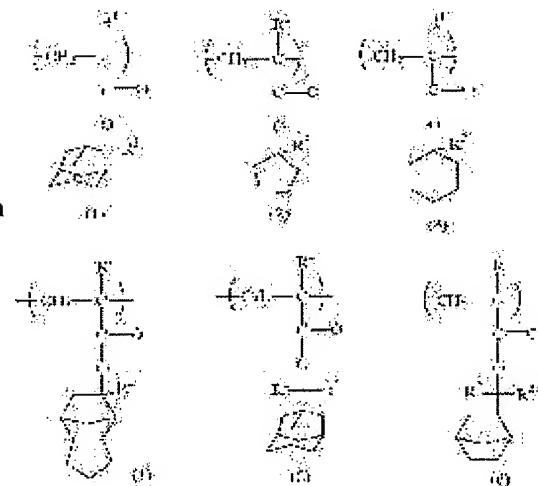
Priority number : 2002251812 Priority date : 29.08.2002 Priority country : JP
2003112902 17.04.2003 JP

(54) RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation-sensitive resin composition having high transparency to radiation, excellent in sensitivity, resolution, dry etching resistance, pattern profile, etc., and useful as a chemically amplified resist.

SOLUTION: The radiation-sensitive resin composition contains (A) an alkali-insoluble or slightly alkali-soluble resin which has at least two repeating units selected from the group of the repeating units represented by formulae (1)–(6) in an amount of 1–49 mol% each and in a total amount of 5–50 mol% and is made readily alkali-soluble by the action of an acid and (B) a radiation-sensitive acid generator. In formulae (1)–(6), R₁ denotes H or methyl; R₂ denotes alkyl which may have a 1–4C substituent, and when a plurality of symbols R₂ are present, they may be the same or different.



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-334156

(P2004-334156A)

(43) 公開日 平成16年11月25日(2004.11.25)

(51) Int.Cl.⁷

G03F 7/039

C08F 220/18

G03F 7/004

H01L 21/027

F 1

G03F 7/039 601

C08F 220/18

G03F 7/004 503A

H01L 21/30 502R

テーマコード(参考)

2H025

4J100

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L. (全 45 頁)

(21) 出願番号	特願2003-298079 (P2003-298079)	(71) 出願人	000004178 J S R 株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号
(22) 出願日	平成15年8月22日 (2003.8.22)	(74) 代理人	100084308 弁理士 岩見谷 周志
(31) 優先権主張番号	特願2002-251812 (P2002-251812)	(72) 発明者	島 基之 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R 株式会社内
(32) 優先日	平成14年8月29日 (2002.8.29)	(72) 発明者	石井 寛之 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R 株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	山本 将史 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R 株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2003-112902 (P2003-112902)		
(32) 優先日	平成15年4月17日 (2003.4.17)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 放射線に対する透明性が高く、感度、解像度、ドライエッキング耐性、パターンプロファイル等に優れ、化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 下記一般式(1)～(6)で表される繰返し単位群から選ばれる少なくとも2種の繰り返し単位を有し、それら繰返し単位の各々の含有量が1～49mol%であり、かつそれら繰返し単位の合計含有量が5～50mol%であり、さらに酸の作用によりアルカリ易溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、および

(B) 感放射線性酸発生剤

を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化1】

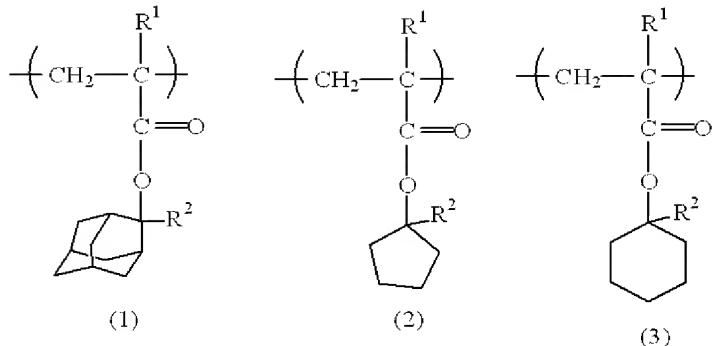
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

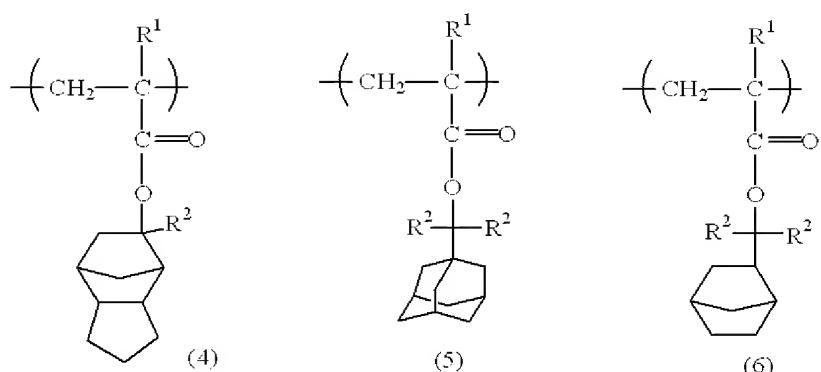
(A) 下記一般式 (1) ~ (6) で表される繰返し単位群から選ばれる少なくとも 2 種の繰り返し単位を有し、それら繰り返し単位の各々の含有量が 1 ~ 49 mol % であり、かつそれら繰り返し単位の合計含有量が 5 ~ 70 mol % であり、さらに酸の作用によりアルカリ易溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、および

(B) 感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化 1】



10



20

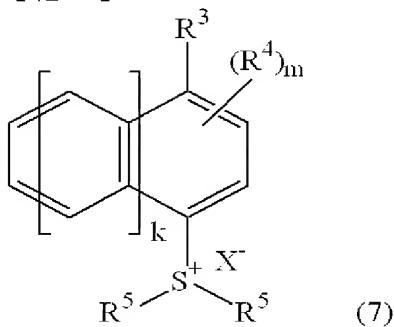
30

[一般式 (1) ~ (6) の各式において、R¹ は水素原子またはメチル基を示し、R² は置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、R² が複数存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。]

【請求項 2】

(B) 感放射線性酸発生剤が、下記式 (7) で表される化合物である、請求項 1 記載の感放射線性樹脂組成物。

【化 2】



40

[一般式 (7) において、R³ は水素原子、水酸基、炭素原子数 1 ~ 10 の直鎖状もしく

50

は分岐状のアルキル基、炭素原子数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、または炭素原子数2～11の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示し、R⁴は炭素原子数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、R⁵は独立に炭素原子数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または置換されていてもよいフェニル基または置換されていてもよいナフチル基を示すか、あるいは2個のR⁵が互いに結合して炭素原子数2～10の2価の基を形成しており、該2価の基は置換されていてもよく、kは0～2の整数であり、X⁻は式：R⁶C_nF_{2n}SO₃⁻（式中、R⁶は、フッ素原子または置換されていてもよい炭素原子数1～12の炭化水素基を示し、nは1～10の整数である）で表されるアニオンを示し、mは0～10の整数である。】

【請求項3】

前記(A)樹脂および前記(B)感放射線性酸発生剤が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノンおよびシクロヘキサンから選ばれる少なくとも一種を含有する溶剤に溶解されてなる、請求項1または2に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項4】

前記(A)樹脂が、前記一般式(1)～(3)で表される繰返し単位群から選ばれる少なくとも2種の繰り返し単位を有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項5】

前記(A)樹脂が、前記一般式(1)～(3)で表され、かつ前記一般式(1)～(3)中の前記R²がメチル基である繰返し単位群から選ばれる少なくとも1種の繰返し単位と、前記一般式(1)～(3)で表され、かつ前記一般式(1)～(3)中の前記R²がメチル基以外の、置換されていてもよい炭素原子数1～4のアルキル基である繰返し単位群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位とを有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項6】

前記(A)樹脂が、前記一般式(6)で表され、かつ前記一般式(6)中の前記R²がメチル基である繰返し単位群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位と、前記一般式(1)～(3)で表される繰返し単位群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位とを有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、KrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザーに代表される遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学增幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.20μm以下のレベルでの微細加工が可能になりソグラフィー技術が必要とされている。

しかし、従来のソグラフィープロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクオーターミクロロンレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。

そこで、0.20μm以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザー（波長248nm）あるいはArFエキシマレーザー（波長193nm）が注目されている。

10

20

30

40

50

【0003】

このようなエキシマレーザーによる照射に適したレジストとして、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する成分（以下、「酸発生剤」という。）とによる化学增幅効果を利用したレジスト（以下、「化学增幅型レジスト」という。）が数多く提案されている。

化学增幅型レジストとしては、例えば、カルボン酸のt-ブチルエステル基またはフェノールのt-ブチルカーボナート基を有する重合体と酸発生剤とを含有するレジストが提案されている（特許文献1参照）。このレジストは、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在するt-ブチルカルボニル基あるいはt-ブチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

【0004】

ところで、従来の化学增幅型レジストの多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂の場合、放射線として遠紫外線を使用すると、樹脂中の芳香族環に起因して遠紫外線が吸収されるため、露光された遠紫外線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点があり、そのため露光量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジストパターンのパターンプロファイルが上部で細く下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られないなどの問題があった。その上、現像後のパターンプロファイルが台形状となった場合、次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込みなどを行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかも、パターンプロファイル上部の辺と側壁とがほぼ直角になる矩形状でない、ドライエッチングによるレジストの消失速度が速くなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる問題もあった。

【0005】

一方、レジストのパターンプロファイルは、レジスト被膜の放射線透過率を高めることにより改善することができる。例えば、ポリメチルメタクリレートに代表される（メタ）アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えばメタクリレート系樹脂を使用した化学增幅型レジストが提案されている（特許文献2参照）。

しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香族環をもたないため、ドライエッチング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッチング加工を行うことが困難であり、放射線に対する透明性とドライエッチング耐性とを兼ね備えたものとは言えない。

【0006】

また、化学增幅型レジストについて、放射線に対する透明性を損なわないで、ドライエッチング耐性を改善する方策の一つとして、レジスト中の樹脂成分に、芳香族環に代えて脂肪族環を導入する方法が知られており、例えば脂肪族環を有する（メタ）アクリレート系樹脂を使用した化学增幅型レジストが提案されている（特許文献3参照）。

しかしながら、このレジストでは、樹脂成分が有する酸解離性官能基として、従来の酸により比較的解離し易い基（例えば、テトラヒドロピラニル基等のアセタール系官能基）や酸により比較的解離し難い基（例えば、t-ブチルエステル基、t-ブチルカーボネート基等のt-ブチル系官能基）が用いられており、前者の酸解離性官能基を有する樹脂成分の場合、レジストの基本物性、特に感度やパターンプロファイルは良好であるが、組成物としての保存安定性に難点があり、また後者の酸解離性官能基を有する樹脂成分では、逆に保存安定性は良好であるが、レジストの基本物性、特に感度やパターンプロファイルが損なわれるという欠点がある。さらに、このレジスト中の樹脂成分には脂肪族環が導入されているため、樹脂自体の疎水性が非常に高くなり、基板に対する接着が不十分になるという問題があった。

また、化学增幅型レジストを用いてレジストパターンを形成する際には、酸解離性官能

10

20

30

40

50

基の解離を促進するため、通常露光後に加熱処理されるが、普通、その加熱温度が変化するレジストパターンの線幅もある程度変動するのが避けられない。しかし、近年における集積回路素子の微細化を反映して、露光後の加熱温度の変化に対しても線幅の変動（即ち温度依存性）が小さいレジストの開発も強く求められるようになってきた。

【0007】

さらに、化学增幅型レジストにおいては、酸発生剤がレジストとしての機能に大きな影響を及ぼすことが知られており、今日では、露光による酸発生の量子収率が高く、高感度であるなどの理由から、オニウム塩化合物が化学增幅レジストの酸発生剤として広く使用されている。

10

前記オニウム塩化合物としては、例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアントニモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等が使用されているが、これらの従来のオニウム塩化合物は、一般に感度の点で満足できず、また感度が比較的高い場合でも、解像度、パターンプロファイル等を総合したレジスト性能の点で未だ十分とは言えない。

【0008】

このような状況の下、集積回路素子における微細化の進行に対応しうる技術開発の観点から、遠紫外線に代表される短波長の放射線に適応可能で、放射線に対する透明性が高く、かつ感度、解像度、パターンプロファイル等のレジストとしての基本物性に優れた化学增幅型レジストが強く求められている。

20

【0009】

【特許文献1】特公平2-27660号公報

【特許文献2】特開平4-226461号公報

【特許文献3】特開平7-234511号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の課題は、放射線に対する透明性が高く、感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターンプロファイル等のレジストとしての基本物性に優れる化学增幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明によると、前記課題は、

(A) 下記一般式(1)～(6)で表される繰返し単位群から選ばれる少なくとも2種の繰り返し単位を有し、それら繰返し単位の各々の含有量が1～49mol%であり、かつそれら繰返し単位の合計含有量が5～70mol%であり、さらに酸の作用によりアルカリ易溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、および

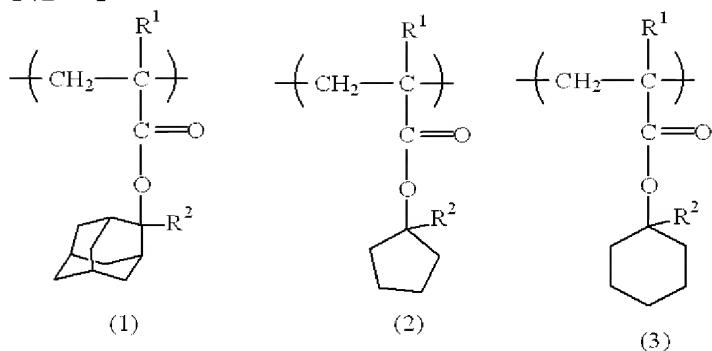
(B) 感放射線性酸発生剤

を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物により解決することができる。

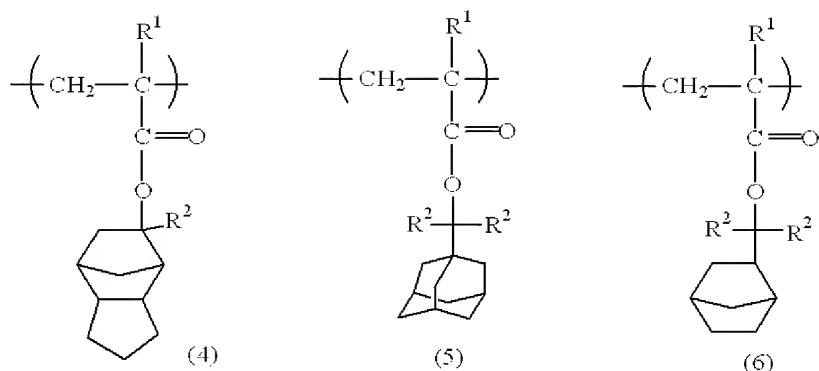
【0012】

40

【化1】



10



20

[一般式(1)～(6)の各式において、R¹は水素原子またはメチル基を示し、R²は置換基を有してもよい炭素原子数1～4のアルキル基を示し、R²が複数存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。]

【発明の効果】

【0013】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、活性光線、例えばK_rFエキシマレーザー(波長248nm)あるいはArFエキシマレーザー(波長193nm)に代表される遠紫外線に感應する化学增幅型レジストとして有用であり、特に放射線に対する透明性が高く、高解像度であり、かつ感度、ドライエッチング耐性、パターンプロファイル等を含めたレジストとしての基本物性に優れるとともに、プロセスマージンおよびLERをバランスよく発現することができる。特定の樹脂、酸発生剤および溶剤を組み合わせることにより、優れて性能が発現され、また基板に対する接着性およびパターンの裾形状も良好となり、今後ますます微細化が進行すると予想される集積回路素子の製造に極めて好適に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明を詳細に説明する。

—(A)成分—

本発明における(A)成分は、前記一般式(1)～(6)で表される繰返し単位群から選ばれる少なくとも2種の繰り返し単位を有する重合体からなり、それらの繰返し単位が各々重合体を構成する構造単位全体に対して1～49mol%存在し、かつそれら繰返し単位の合計量が5～70mol%であり、さらに酸の作用によりアルカリ易溶性となるアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂(以下、「樹脂(A)」という。)である。

ここでいう「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、樹脂(A)を含有する感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件(好ましくはpHが8～14のアルカリ水溶液、さらに好ましくはpHが9～14のアルカリ水溶液で現像する条件)下で、当該レジスト被膜の代わりに

30

40

50

樹脂 (A) のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の 50 % 以上が現像後に残存する性質を意味する。「アルカリ易溶性」とは、同様の処理で被膜が溶解して初期膜厚の 50 % 以上が失われる性質を意味する。

【0015】

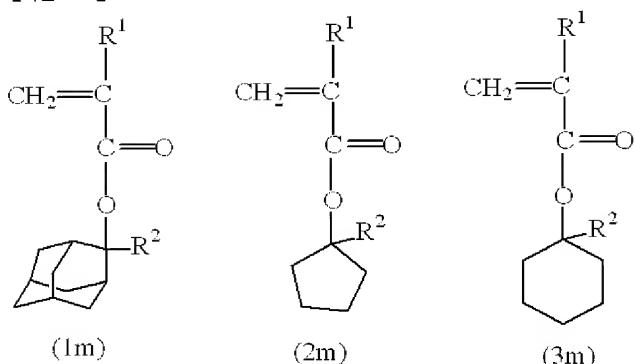
以下、一般式 (1)、一般式 (2)、一般式 (3)、一般式 (4)、一般式 (5) および一般式 (6) で表される繰返し単位を、それぞれ、繰返し単位 (1)、繰返し単位 (2)、繰返し単位 (3)、繰返し単位 (4)、繰返し単位 (5) および繰返し単位 (6) という。

繰返し単位 (1) ～ 繰返し単位 (6) は、それぞれ、下記一般式 (1m) ～ (6m) で表される単量体に由来する。

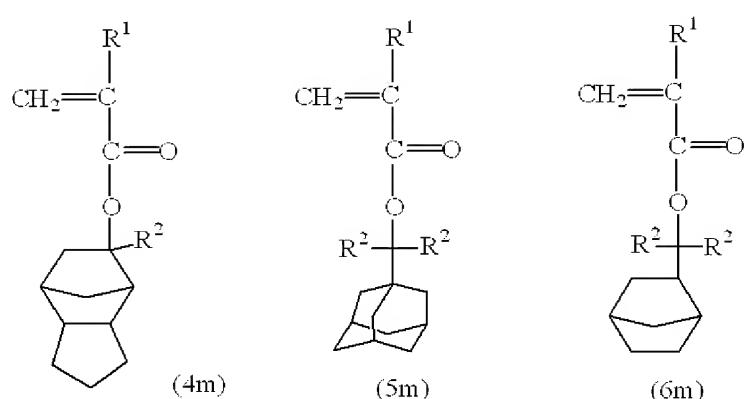
10

【0016】

【化2】



20



30

〔一般式 (1m) ～ (6m) の各式において、R¹ および R² は一般式 (1) ～ (6) に関する定義のとおりである。〕

これらは二種以上を組み合わせて使用することができる。

樹脂 (A) は、繰返し単位 (1) ～ (6) 以外の繰返し単位 (以下、「他の繰返し単位」という。) を有することもできる。

40

【0017】

他の繰返し単位を与える重合性不飽和単量体としては、例えば、(メタ) アクリル酸ノルボルニル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ) アクリル酸テトラシクロデカニル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ) アクリル酸アダマンチル、(メタ) アクリル酸-3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ) アクリル酸-3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ) アクリル酸-3-オキソ-1-アダマンチル、(メタ) アクリル酸アダマンチルメチル等の有橋式炭化水素骨格を有する(メタ) アクリル酸エステル類；

【0018】

50

(メタ) アクリル酸カルボキシノルボルニル、(メタ) アクリル酸カルボキシトリクロデカニル、(メタ) アクリル酸カルボキシテトラシクロデカニル等の不飽和カルボン酸の(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸n-プロピル、(メタ) アクリル酸n-ブチル、(メタ) アクリル酸2-メチルプロピル、(メタ) アクリル酸1-メチルプロピル、(メタ) アクリル酸t-ブチル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸シクロプロピル、(メタ) アクリル酸シクロペンチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸4-メトキシシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル、(メタ) アクリル酸2-(4-メトキシシクロヘキシル)オキシカルボニルエチル等の有橋式炭化水素骨格をもたない(メタ) アクリル酸エステル類；

10

【0019】

α -ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸n-プロピル、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸n-ブチル等の α -ヒドロキシメチルアクリル酸エステル類；

(メタ) アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；

20

(メタ) アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ) アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；

【0020】

N-(メタ) アクリロイルモルホリン、N-ビニル- ε -カプロラクタム、N-ビニルビロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物；

(メタ) アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸(無水物)類；

(メタ) アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ) アクリル酸2-カルボキシプロピル、(メタ) アクリル酸3-カルボキシプロピル、(メタ) アクリル酸4-カルボキシブチル、(メタ) アクリル酸4-カルボキシシクロヘキシル等の不飽和カルボン酸の有橋式炭化水素骨格をもたないカルボキシル基含有エステル類；

30

【0021】

α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -メトキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -エトキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -n-プロポキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -i-プロポキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -n-ブトキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -(2-メチルプロポキシ)カルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -(1-メチルプロポキシ)カルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -t-ブトキカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -シクロヘキシルオキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -(4-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -フェノキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -(1-エトキシエトキシ)カルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -t-ブトキカルボニルメトキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -テトラヒドロフラニルオキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ) アクリロイルオキシ- β -テト

40

50

ラヒドロピラニルオキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、

【0022】

α -メトキシカルボニル- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -エトキシカルボニル- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -n-プロポキシカルボニル- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -i-ブロポキシカルボニル- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -n-ブトキシカルボニル- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -（2-メチルプロポキシ）カルボニル- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -（1-メチルプロポキシ）カルボニル- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -t-ブトキシカルボニル- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -シクロヘキシルオキシカルボニル- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -（4-t-ブチルシクロヘキシルオキシ）カルボニル- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -フェノキシカルボニル- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -（1-エトキシエトキシ）カルボニル- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -（1-シクロヘキシルオキシエトキシ）カルボニル- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -テトラヒドロフラニルオキシカルボニル- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -テトラヒドロピラニルオキシカルボニル- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 β -（メタ）アクリロイルオキシ- β -メチル- δ -バレロラクトン

等の酸解離性基を有する（メタ）アクリロイルオキシラクトン化合物；

【0023】

α -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -（メタ）アクリロイルオキシ- β -フルオロ- γ -ブチロラクトン、 α -（メタ）アクリロイルオキシ- β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -（メタ）アクリロイルオキシ- β -メチル- γ -ブチロラクトン、 α -（メタ）アクリロイルオキシ- β -エチル- γ -ブチロラクトン、 α -（メタ）アクリロイルオキシ- β -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 α -（メタ）アクリロイルオキシ- β -メトキシ- γ -ブチロラクトン、

α -フルオロ- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -メチル- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -エチル- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -ジメチル- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -メトキシ- β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -（メタ）アクリロイルオキシ- δ -バレロラクトン、 β -（メタ）アクリロイルオキシ- δ -バレロラクトン、 δ -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -バレロラクトン、 δ -（メタ）アクリロイルオキシ- β -メチル- γ -バレロラクトン、 δ -（メタ）アクリロイルオキシ- β -ジメチル- γ -バレロラクトン、 2 -（メタ）アクリロイルオキシ-5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン、 2 -（メタ）アクリロイルオキシ-9-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン、 4 -（メタ）アクリロイルオキシ-7-オキソ-6-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン、 4 -（メタ）アクリロイルオキシ-2-メトキシカルボニル-7-オキソ-6-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン、 8 （9）-（メタ）アクリロイルオキシ-3-オキソ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン等の酸解離性基をもたない（メタ）アクリロイルオキシラクトン化合物等の单官能性单量体、

【0024】

1,2-アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,3-アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,4-アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレート、トリ

10

20

30

40

50

シクロデカニルジメチロールジ(メタ)アクリレート等の有橋式炭化水素骨格を有する多官能性单量体；

【0025】

メチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート、1,3-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート等の有橋式炭化水素骨格をもたない多官能性单量体

10

等の多官能性单量体を挙げることができる。

【0026】

これらの他の繰り返し単位を与える重合性不饱和单量体のうち、有橋式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル類等が好ましい。

より好ましい重合性不饱和单量体としては、(メタ)アクリル酸-3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-3-オキソ-1-アダマンチル、2-(メタ)アクリロイルオキシ-5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-9-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-7-オキソ-6-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メトキシカルボニル-7-オキソ-6-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン、8(9)-(メタ)アクリロイルオキシ-3-オキソ-4-オキサトリシクロ[5,2,1,0^{2,6}]デカン等を挙げることができる。

20

樹脂(A)において、他の繰り返し単位は、一種単独でも2種以上組み合わさっても存在することができる。

【0027】

樹脂(A)において、繰り返し単位(1)～(6)からなる群から選ばれた少なくとも2種以上の繰返し単位の含有率は、樹脂を構成する重合体中の全繰り返し単位に対して、各々、1～49mol 1%、好ましくは3～40mol 1%であり、それらの合計が5～70mol 1%となることが好ましい。この場合、繰り返し単位(1)～(6)群から選ばれた繰返し単位の含有率の合計が5モル%未満では、レジストの現像時のコントラストが得られないと共に、解像度が劣化し、現像欠陥の一因となる傾向があり、一方70モル%を超えると、現像液に対するコントラストは向上するが、現像性の低下および感度が著しく劣化する傾向がある。

30

さらに、他の繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位に対して、通常、95モル%以下、好ましくは80モル%以下である。

【0028】

繰り返し単位(1)～(6)群から選ばれた繰返し単位の好ましい組合せとしては、繰り返し単位(1)(R¹:-CH₃、R²:-CH₃)と繰り返し単位(1)(R¹:-CH₃、R²:-C₂H₅)の組合せ、繰り返し単位(1)(R¹:-CH₃、R²:-CH₃)と繰り返し単位(2)(R¹:-CH₃、R²:-CH₃)の組合せ、繰り返し単位(1)(R¹:-CH₃、R²:-CH₃)と繰り返し単位(2)(R¹:-CH₃、R²:-C₂H₅)の組合せ、繰り返し単位(1)(R¹:-CH₃、R²:-CH₃)と繰り返し単位(2)(R¹:-CH₃、R²:-C₄H₉)の組合せ、繰り返し単位(1)(R¹:-CH₃、R²:-CH₃)と繰り返し単位(3)(R¹:-CH₃、R²:-CH₃)の組合せ、繰り返し単位(1)(R¹:-CH₃、R²:-CH₃)と繰り返し単位(3)(R¹:-CH₃、R²:-C₂H₅)の組合せ、繰り返し単位(1)(R¹:-CH₃、R²:-CH₃)と繰り返し単位(4)(R¹:-CH₃、R²:-CH₃)の組合せ、繰り返し単位(1)(R¹:-CH₃、R²:-CH₃)と繰り返し単位(1)(R¹:-CH₃、R²:-CH₃)と繰り返し

40

50

単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、

〔 0 0 2 9 〕

繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (2) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (2) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (2) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_4H_9$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (3) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (3) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 3 & 0 \end{bmatrix}$$

繰り返し単位 (2) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (2) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (2) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (2) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、

[0 0 3 1]

繰り返し単位 (3) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (3) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (3) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (3) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、

[0 0 3 2]

繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、
40

[0 0 3 3]

単位 (3) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (3) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (6) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、

【 0 0 3 8 】

繰り返し単位 (1) ($R^1 : -H, R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (2) ($R^1 : -CH_3, R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -H, R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (2) ($R^1 : -CH_3, R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -H, R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (3) ($R^1 : -CH_3, R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -H, R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (3) ($R^1 : -CH_3, R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -H, R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3, R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3, R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -H, R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -CH_3, R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -H, R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -CH_3, R^2 : -CH_3$) の組合せ、

〔 0 0 3 9 〕

繰り返し単位 (2) ($R^1 : -H, R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3, R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (2) ($R^1 : -H, R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3, R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (2) ($R^1 : -H, R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -CH_3, R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (2) ($R^1 : -H, R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -CH_3, R^2 : -CH_3$) の組合せ、

繰り返し単位 (3) ($R^1 : -H, R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -C H_3, R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (3) ($R^1 : -H, R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3, R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (3) ($R^1 : -H, R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -CH_3, R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (6) ($R^1 : -CH_3, R^2 : -CH_3$) の組合せ、

【 0 0 4 0 】

繰り返し単位 (4) ($R^1 : -H, R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3, R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (4) ($R^1 : H, R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -CH_3, R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (4) ($R^1 : -H, R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -CH_3, R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (4) ($R^1 : -H, R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -CH_3, R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (4) ($R^1 : -H, R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -CH_3, R^2 : -CH_3$) の組合せ、
40

繰り返し単位 (5) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、

[0 0 4 1]

繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (1) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (2) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (2) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -$) 50

C_2H_5) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (2) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -C_4H_9$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (3) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (3) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、
10

【0042】

繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (2) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (2) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (3) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (3) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、
20

【0043】

繰り返し単位 (2) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (2) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (2) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (2) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、
30

繰り返し単位 (3) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (3) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (3) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (3) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、
40

【0044】

繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、
50

繰り返し単位 (5) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せが挙げられる。

【0045】

これらの中で特に好ましい組合せとしては、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、

C_2H_5) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (4) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、

【0055】

繰り返し単位 (1) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (2) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (3) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (1) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、

繰り返し単位 (2) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (2) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、

【0056】

繰り返し単位 (3) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (3) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、

繰り返し単位 (4) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (4) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (4) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) と繰り返し単位 (5) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、繰り返し単位 (4) ($R^1 : -H$ 、 $-C_2H_5$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、

繰り返し単位 (5) ($R^1 : -H$ 、 $R^2 : -CH_3$) と繰り返し単位 (6) ($R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) の組合せ、

が挙げられる。

【0057】

樹脂 (A) は、前記一般式 (1) ~ (6) で表される繰返し単位群から選ばれる少なくとも 2 種の繰り返し単位を有する重合体であるが、前記一般式 (1) ~ (3) で表される繰返し単位群から選ばれる少なくとも 2 種の繰り返し単位を有する重合体が好ましい。

また、樹脂 (A) は、前記一般式 (6) で表され、かつ前記一般式 (6) 中の前記 R^2 がメチル基である繰返し単位群から選ばれる少なくとも 1 種の繰り返し単位と、前記一般式 (1) ~ (3) で表される繰返し単位群から選ばれる少なくとも 1 種の繰り返し単位とを有する重合体が好ましい。

更に、樹脂 (A) は、前記一般式 (1) ~ (3) で表され、かつ前記一般式 (1) ~ (3) 中の前記 R^2 がメチル基である繰返し単位群から選ばれる少なくとも 1 種の繰返し単位と、前記一般式 (1) ~ (3) で表され、かつ前記一般式 (1) ~ (3) 中の前記 R^2 がメチル基以外の、置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、好ましくは置換されていてもよい炭素原子数 2 ~ 4 のアルキル基である繰返し単位群から選ばれる少なくとも 1 種の繰り返し単位とを有する重合体が特に好ましい。

【0058】

樹脂 (A) のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算重量平均分子量 (以下、「 M_w 」という。) は、通常、3,000 ~ 30,000、好ましくは 5,000 ~ 30,000、さらに好ましくは 5,000 ~ 20,000 である。この場合、樹脂 (A) の M_w が 3,000 未満では、レジストとしたときの耐熱性が低下する傾向があり、一方 30,000 を超えると、レジストとしたときの現像性が低下する傾向がある。

また、樹脂 (A) の M_w とゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による

10

20

30

40

50

ポリスチレン換算数平均分子量（以下、「 M_n 」という。）との比（ M_w/M_n ）は、通常、1～5、好ましくは1～3である。

【0059】

樹脂（A）は、例えば、所望の分子組成を構成する各繰り返し単位に対応する重合性不飽和単量体を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造することができる。

前記重合に使用される溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、ブロモヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類等を挙げることができる。これらの溶媒は、一種単独でまたは2種以上を混合しても使用することができる。

【0060】

また、前記重合における反応温度は、通常、40～120℃、好ましくは50～90℃であり、反応時間は、通常、1～48時間、好ましくは1～24時間である。

なお、樹脂（A）は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それにより、レジストとしたときの感度、解像度、プロセス安定性、パターンプロファイル等をさらに改善することができる。樹脂（A）の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げることができる。

本発明において、樹脂（A）は、一種単独でまたは2種以上を混合しても使用することができる。

【0061】

－（B）成分－

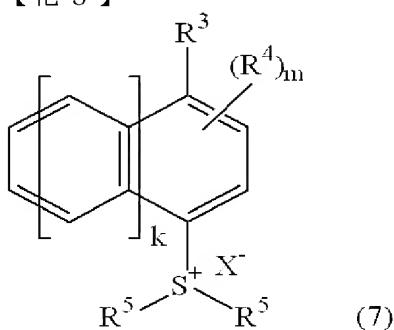
本発明における（B）成分は、露光により酸を発生する感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤（B）」という。）からなる。

酸発生剤（B）は、露光により発生した酸の作用によって、樹脂（A）中に存在する酸解離性基を解離させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。

本発明における酸発生剤（B）としては、下記一般式（7）で表される化合物（以下、「酸発生剤（B*）」という。）を含むものが好ましい。

【0062】

【化3】



【0063】

【一般式（7）において、R³は水素原子、水酸基、炭素原子数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素原子数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、または炭素原子数2～11の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示し、R

10

20

30

40

50

⁴ は炭素原子数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、R⁵ は独立に炭素原子数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または置換されていてもよいフェニル基または置換基されていてもよいナフチル基を示すか、あるいは 2 個の R⁵ が互いに結合して炭素原子数 2 ~ 10 の 2 値の基を形成しており、該 2 値の基は置換されていてもよく、k は 0 ~ 2 の整数であり、X⁻ は式：R⁶ C_n F_{2n} S O₃⁻（式中、R⁶ は、フッ素原子または置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を示し、n は 1 ~ 10 の整数である）で表されるアニオンを示し、m は 0 ~ 10 の整数である。】

【0064】

一般式 (7) において、R³、R⁴ および R⁵ の炭素原子数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基等を挙げることができる。

10

これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、n-ブチル基、t-ブチル基等が好ましい。

【0065】

また、R³ の炭素原子数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロポキシ基、i-ブロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルブロポキシ基、1-メチルブロポキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基等を挙げることができる。

20

これらのアルコキシル基のうち、メトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基等が好ましい。

【0066】

また、R³ の炭素原子数 2 ~ 11 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキカルボニル基としては、例えば、メトキカルボニル基、エトキカルボニル基、n-ブロポキカルボニル基、i-ブロポキカルボニル基、n-ブトキカルボニル基、2-メチルブロポキカルボニル基、1-メチルブロポキカルボニル基、t-ブトキカルボニル基、n-ペンチルオキカルボニル基、ネオペンチルオキカルボニル基、n-ヘキシルオキカルボニル基、n-ヘプチルオキカルボニル基、n-オクチルオキカルボニル基、2-エチルヘキシルオキカルボニル基、n-ノニルオキカルボニル基、n-デシルオキカルボニル基等を挙げることができる。

30

これらのアルコキカルボニル基のうち、メトキカルボニル基、エトキカルボニル基、n-ブトキカルボニル基等が好ましい。

一般式 (7) における R³ としては、水素原子、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基等が好ましい。

40

また、一般式 (7) における R⁴ としては、メチル基、エチル基、t-ブチル基等が好ましい。

また、m としては、0 ~ 2 が好ましい。

【0067】

一般式 (7) において、R⁵ の置換されていてもよいフェニル基としては、例えば、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-t-ブチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基等のフェニル基または炭素原子数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基で置換されたフェニル基；これらのフェニル基またはアルキル置換フェニル基を、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキカルボニル基、アルコキカルボニルオキシ基等の少なくとも一

50

種の基 1 個以上で置換した基等を挙げることができる。

【0068】

フェニル基およびアルキル置換フェニル基に対する置換基のうち、前記アルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシル基等を挙げることができる。

【0069】

また、前記アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基等の炭素原子数 2 ~ 21 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシアルキル基等を挙げることができる。

10

また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素原子数 2 ~ 21 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0070】

また、前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、n-プロポキシカルボニルオキシ基、i-プロポキシカルボニルオキシ基、n-ブトキシカルボニルオキシ基、t-ブトキシカルボニルオキシ基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素原子数 2 ~ 21 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

20

一般式 (7) における R^5 の置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-t-ブチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-t-ブトキシフェニル基等が好ましい。

【0071】

また、 R^5 の置換されていてもよいナフチル基としては、例えば、1-ナフチル基、2-メチル-1-ナフチル基、3-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、5-メチル-1-ナフチル基、6-メチル-1-ナフチル基、7-メチル-1-ナフチル基、8-メチル-1-ナフチル基、2, 3-ジメチル-1-ナフチル基、2, 4-ジメチル-1-ナフチル基、2, 5-ジメチル-1-ナフチル基、2, 6-ジメチル-1-ナフチル基、2, 7-ジメチル-1-ナフチル基、2, 8-ジメチル-1-ナフチル基、3, 4-ジメチル-1-ナフチル基、3, 5-ジメチル-1-ナフチル基、3, 6-ジメチル-1-ナフチル基、3, 7-ジメチル-1-ナフチル基、3, 8-ジメチル-1-ナフチル基、4, 5-ジメチル-1-ナフチル基、5, 8-ジメチル-1-ナフチル基、4-エチル-1-ナフチル基 2-ナフチル基、1-メチル-2-ナフチル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-2-ナフチル基等のナフチル基または炭素原子数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基で置換されたナフチル基；これらのナフチル基またはアルキル置換ナフチル基を、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等の少なくとも 1 種の基 1 個以上で置換した基等を挙げることができる。

30

40

【0072】

上記置換基であるアルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基およびアルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、前記フェニル基およびアルキル置換フェニル基について例示した基を挙げることができる。

一般式 (5) における R^5 の置換されていてもよいナフチル基としては、1-ナフチル

50

基、1-(4-メトキシナフチル)基、1-(4-エトキシナフチル)基、1-(4-n-アブトキシナフチル)基等が好ましい。

【0073】

また、2個のR⁵が互いに結合して形成した炭素原子数2~10の2価の基としては、式(7)中の硫黄原子と共に5員または6員の環、特に好ましくは5員の環(即ち、テトラヒドロチオフェン環)を形成する基が望ましい。

また、前記2価の基に対する置換基としては、例えば、前記フェニル基およびアルキル置換フェニル基に対する置換基として例示したヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシル基、アルコキアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

10

一般式(7)におけるR⁵としては、メチル基、エチル基、フェニル基、4-メトキシフェニル基、1-ナフチル基、2個のR⁵が互いに結合して硫黄原子と共にテトラヒドロチオフェン環構造を形成する2価の基等が好ましい。

20

【0074】

一般式(7)のX⁻で表されるR⁶C_nF_{2n}SO₃⁻アニオン中の-C_nF_{2n}-基は、炭素原子数nのパーフルオロアルキレン基であるが、該基は直鎖状もしくは分岐状であることができる。ここで、nは2、4または8であることが好ましい。R⁶における置換されていてもよい炭素原子数1~12の炭化水素基としては、炭素原子数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、有機脂環式炭化水素基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、ノルボルニル基、ヒドロキシノルボルニル基、アダマンチル基等を挙げることができる。

20

【0075】

酸発生剤(B*)の具体例としては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリt-ブチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリt-ブチルフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリt-ブチルフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリt-ブチルフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニル-ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニル-ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニル-ジフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニル-ジフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート2-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、

30

【0076】

1-(4-ヒドロキシナフチル)ジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

40

50

オフェニウムパーグルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(4-メトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-エトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-エトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(4-エトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムパーグルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(4-エトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムパーグルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート等を挙げることができる。

10

20

30

【0079】これらの酸発生剤(B*)のうち、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリ*t*-ブチルフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーグルオロ-*n*-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーグルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムパーグルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート等が好ましい。

本発明において、酸発生剤(B*)は、一種単独でもまたは2種以上を混合しても使用することができる。

40

【0080】

また、本発明においては、酸発生剤(B)として用いることができる酸発生剤(B*)以外の感放射線性酸発生剤(以下、「他の酸発生剤」という。)としては、例えば、酸発生剤(B*)以外のオニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。

50

【0081】

これらの他の酸発生剤としては、下記のものを挙げることができる。

オニウム塩化合物：

オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

オニウム塩化合物の具体例としては、

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーグルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムパーグルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム

50

ードニウム 2-ビシクロ [2.2.1] ヘプタ-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

【0082】

ハロゲン含有化合物：

ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。

ハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-メトキシフェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1-ナフチルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等の(トリクロロメチル)-s-トリアジン誘導体や、1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタン等を挙げることができる。

10

ジアゾケトン化合物：

ジアゾケトン化合物としては、例えば、1, 3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。

ジアゾケトンの具体例としては、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等を挙げることができる。

20

【0083】

スルホン化合物：

スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホンや、これらの化合物の α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。

スルホン化合物の具体例としては、4-トリスフェナシルスルホン、メチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等を挙げることができる。

30

【0084】

スルホン酸化合物：

スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

スルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリス(トリフルオロメタンスルホネート)、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、パーフルオロ-n-オクタニスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、2-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタニスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタニスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドノナフルオロ-n-ブタニスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドパーフルオロ-n-オクタニスルホネート等を挙げることができる。

40

50

【0085】

これらの他の酸発生剤のうち、

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、
シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

【0086】

トリフルオロメタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、パーフルオロ-*n*-オクタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、2-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(パーフルオロ-*n*-オクタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート

等が好ましい。

前記他の酸発生剤は、一種単独でもまたは2種以上を混合しても使用することができる。

【0087】

酸発生剤(B)としては、酸発生剤(B*)が好ましく、酸発生剤(B*)と他の酸発生剤との併用も好ましい。他の酸発生剤を併用する場合、他の酸発生剤の使用割合は、酸発生剤(B*)と他の酸発生剤との合計に対して、通常、80重量%以下、好ましくは60重量%以下である。

本発明において、酸発生剤(B)の合計使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂(A)100重量部に対して、通常、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部である。この場合、前記合計使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方20重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

【0088】

－その他の成分－

本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、酸拡散制御剤、酸解離性基を有する脂環式化合物、界面活性剤、増感剤等の各種の添加剤を配合することができる。

前記酸拡散制御剤は、露光により酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分である。

このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から露光後の加熱処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を

10

20

30

40

50

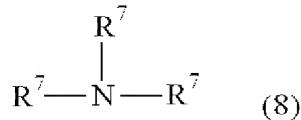
抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。

酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式(8)

【0089】

【化4】



10

〔一般式(8)において、各 R^7 は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。〕

で表される化合物（以下、「含窒素化合物（イ）」という。）、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物（以下、「含窒素化合物（ロ）」という。）、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体（以下、これらをまとめて「含窒素化合物（ハ）」という。）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0090】

含窒素化合物（イ）としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ（シクロ）アルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ（シクロ）アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ（シクロ）アルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

20

30

40

50

【0091】

含窒素化合物（ロ）としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル等を挙げることができる。

含窒素化合物（ハ）としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0092】

前記アミド基含有化合物としては、例えば、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-オクチルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-ノニルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-デシルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-N

50

—メチル—1—アダマンチルアミン、N, N—ジ—t—ブトキシカルボニル—1—アダマンチルアミン、N, N—ジ—t—ブトキシカルボニル—N—メチル—1—アダマンチルアミン、N—t—ブトキシカルボニル—4, 4’—ジアミノジフェニルメタン、N, N’—ジ—t—ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N’—テトラ—t—ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N’—ジ—t—ブトキシカルボニル—1, 7—ジアミノヘプタン、N, N’—ジ—t—ブトキシカルボニル—1, 8—ジアミノオクタン、N, N’—ジ—t—ブトキシカルボニル—1, 9—ジアミノノナン、N, N’—ジ—t—ブトキシカルボニル—1, 10—ジアミノデカン、N, N’—ジ—t—ブトキシカルボニル—1, 12—ジアミノドデカン、

N, N’—ジ—t—ブトキシカルボニル—4, 4’—ジアミノジフェニルメタン、N—t—ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N—t—ブトキシカルボニル—2—メチルベンズイミダゾール、N—t—ブトキシカルボニル—2—フェニルベンズイミダゾール等のN—t—ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、N—メチルホルムアミド、N, N—ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N—メチルアセトアミド、N, N—ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N—メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0093】

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1—ジメチルウレア、1, 3—ジメチルウレア、1, 1, 3, 3—テトラメチルウレア、1, 3—ジフェニルウレア、トリ—n—ブチルチオウレア等を挙げることができる。

前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、4—メチルイミダゾール、4—メチル—2—フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2—フェニルベンズイミダゾール、N—t—ブトキシカルボニル—2—フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2—メチルピリジン、4—メチルピリジン、2—エチルピリジン、4—エチルピリジン、2—フェニルピリジン、4—フェニルピリジン、2—メチル—4—フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4—ヒドロキシキノリン、8—オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1—(2—ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3—ピペリジノ—1, 2—プロパンジオール、モルホリン、4—メチルモルホリン、1, 4—ジメチルピペラジン、1, 4—ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。

これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(イ)、アミド基含有化合物、含窒素複素環化合物等が好ましい。

前記酸拡散制御剤は、一種単独でもまたは2種以上を混合しても使用することができる。

【0094】

また、前記酸解離性基を有する脂環式化合物は、ドライエッチング耐性、パターンプロファイル、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す成分である。

このような脂環式化合物としては、例えば、1—アダマンタンカルボン酸t—ブチル、1—アダマンタンカルボン酸t—ブトキシカルボニルメチル、1, 3—アダマンタンジカルボン酸ジ—t—ブチル、1—アダマンタン酢酸t—ブチル、1—アダマンタン酢酸t—ブトキシカルボニルメチル、1, 3—アダマンタンジ酢酸ジ—t—ブチル等のアダマンタン誘導体類；

デオキシコール酸t—ブチル、デオキシコール酸t—ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2—エトキシエチル、デオキシコール酸2—シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3—オキソシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；

リトコール酸t—ブチル、リトコール酸t—ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2—エトキシエチル、リトコール酸2—シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸3—オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクト

10

20

30

40

50

ンエステル等のリトコール酸エステル類
等を挙げることができる。

これらの脂環式化合物は、一種単独でもまたは2種以上を混合しても使用することができる。

【0095】

また、前記界面活性剤は、塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する作用を示す成分である。

このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341（信越化学工業（株）製）、ポリフローNo.75、同No.95（共栄社化学（株）製）、エフトップEF301、同EF303、同EF352（トーケムプロダクツ（株）製）、メガファックスF171、同F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430、同FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（旭硝子（株）製）等を挙げることができる。

これらの界面活性剤は、一種単独でもまたは2種以上を混合しても使用することができる。

【0096】

また、前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤（B）に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。

このような増感剤としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ビアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。

これらの増感剤は、一種単独でもまたは2種以上を混合しても使用することができる。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

さらに、前記以外の添加剤としては、後述するアルカリ可溶性樹脂、酸解離性の保護基を有する低分子のアルカリ溶解性制御剤、ハレーション防止剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0097】

－溶剤－

本発明の組成物を使用する際には通常上述した成分は溶剤に溶解される。

溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノンおよびシクロヘキサンの群から選ばれる少なくとも1種（「溶剤（C）という」）が好みしい。

溶剤としては上記の溶剤以外の溶剤（「他の溶剤」という）を使用することもできる。上記の溶剤とそれ以外の溶剤を混合して用いることもできる。

他の溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-s e c-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、

10

20

30

40

50

2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；

【0098】

シクロペントノン、3-メチルシクロペントノン、2-メチルシクロヘキサノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；

2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸sec-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸t-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；

3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、

【0099】

n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

【0100】

これらの他の溶剤のうち、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類等が好ましい。

前記他の溶剤は、一種単独でもまたは2種以上を混合しても使用することができる。

【0101】

溶剤として、溶剤(C)と他の溶剤との混合溶剤を使用する場合、他の溶剤の割合は、全溶剤に対して、通常、50重量%以下、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは25重量%以下である。

また、本発明の感放射線性樹脂組成物における溶剤の使用量は、組成物中の全固形分濃度が、通常、5~70重量%、好ましくは10~25重量%、さらに好ましくは10~20重量%となる量である。

本発明の感放射線性樹脂組成物は、樹脂(A)、酸発生剤(B)および添加剤成分を溶剤に溶解して均一溶液としたのち、好ましくは、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過して使用される。

【0102】

レジストパターンの形成方法-

10

20

30

40

50

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学增幅型レジストとして有用である。

前記化学增幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤から発生した酸の作用によつて、樹脂(A)中の酸解離性基が解離して、カルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によつて溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理(以下、「P B」という。)を行つたのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、使用される酸発生剤の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等を適宜選定して使用されるが、ArFエキシマレーザー(波長193nm)あるいはKrFエキシマレーザー(波長248nm)で代表される遠紫外線が好ましく、特にArFエキシマレーザー(波長193nm)が好ましい。

本発明においては、露光後に加熱処理(以下、「P E B」という。)を行うことが好ましい。このP E Bにより、樹脂(A)中の酸解離性基の解離反応が円滑に進行する。P E Bの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30~200°C、好ましくは50~170°Cである。

【0103】

本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等に開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。

次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。

前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

【0104】

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば有機溶媒を添加することもできる。

前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル*i*-ブチルケトン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロヘキサン、シクロヘキサノール、1,4-ヘキサンジオール、1,4-ヘキサンジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸*i*-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。

これらの有機溶媒は、一種単独でもまたは2種以上を混合しても使用することができる

10

20

30

40

50

。

有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶媒の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。

また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。

なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【実施例】

【0105】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。

実施例および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

【0106】

Mw:

東ソー（株）製G P Cカラム（G 2 0 0 0 HXL 2本、G 3 0 0 0 HXL 1本、G 4 0 0 0 HXL 1本）を用い、流量 1. 0 ミリリットル／分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度 40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーキューションクロマトグラフィー（G P C）により測定した。

放射線透過率:

組成物溶液を石英ガラス上にスピンドルコートにより塗布し、130℃に保持したホットプレート上で90秒間P Bを行って形成した膜厚 0. 34 μmのレジスト被膜について、波長 193 nmにおける吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

【0107】

感度:

基板として表面に膜厚 820 Å のA R C 2 5（ブルワー・サイエンス（B r e w e r S c i e n c e）社製）膜を形成したシリコンウエハーを用い、組成物溶液を基板上にスピンドルコートにより塗布し、120℃に保持したホットプレート上で90秒間P Bを行って形成した膜厚 0. 27 μmのレジスト被膜に、（株）ニコン製A r Fエキシマレーザー露光装置（レンズ開口数 0. 55、露光波長 193 nm）により、マスクパターンを介して露光した。その後、110℃に保持したホットプレート上で90秒間P E Bを行ったのち、2. 38 重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25℃で1分間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅 0. 16 μmのライン・アンド・スペースパターン（1 L 1 S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

解像度:

最適露光量で解像される最小のレジストパターンの寸法を、解像度とした。

【0108】

ドライエッチング耐性:

組成物溶液をシリコンウエハー上にスピンドルコートにより塗布し、乾燥して形成した膜厚 0. 5 μmのレジスト被膜に対して、P M T社製ドライエッチング装置（Pinnacle8000）を用い、エッチングガスをC F₄とし、ガス流量 75 s c c m (1 s c s m = 1 a t m、0℃におけるガス流量 1 c c / m i n)、圧力 2. 5 m T o r r、出力 2, 500 Wの条件でドライエッチングを行って、エッチング速度を測定した。後述する比較例1の組成物溶液から形成したレジスト被膜のエッチング速度を1. 0として、これに対する相対エッチング速度を評価した。エッチング速度が小さいほど、ドライエッチング耐性に優れることを意味する。

【0109】

10

20

30

40

50

パターンプロファイル：

線幅 $0.16 \mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) の方形状断面の下辺寸法 L_1 と上下辺寸法 L_2 とを走査型電子顕微鏡により測定し、 $0.85 \leq L_2/L_1 \leq 1$ を満足し、かつパターンプロファイルが裾を引いていない場合を、パターンプロファイルが“良好”であるとした。

【0110】

感度2：

下記実施例14～22および比較例2に関して、ウェハー表面に膜厚 770 \AA のAR C29A (日産化学社製) 膜を形成した基板を用い、表2に記載の組成および量で調製した組成物を基板上にスピンドルコートにより塗布し、ホットプレート上にて、表3に示す条件でPBを行って成形した膜厚 $0.20 \mu\text{m}$ のレジスト被膜に、Nikon社製フルフィールド縮小投影露光装置S306C (開口数 0.75) を用い、マスクパターンを介して露光した。その後に、表3に示す条件でPEBを行った後、水洗し、乾燥して、ポジ型レジストパターンを形成した。このとき、寸法 110 nm の1対1ライン・アンド・スペースのマスクを介して形成した線幅が、線幅 110 nm の1対1ライン・アンド・スペースに形成される露光量を最適露光量とし、この最適露光量を「感度2」とした。

【0111】

感度3：

下記実施例14～22および比較例2に関して、ウェハー表面に膜厚 770 \AA のAR C29A (日産化学社製) 膜を形成した基板を用い、表2に記載の組成および量で調製した組成物を基板上にスピンドルコートにより塗布し、ホットプレート上にて、表3に示す条件でPBを行って成形した膜厚 $0.20 \mu\text{m}$ のレジスト被膜に、Nikon社製フルフィールド縮小投影露光装置S306C (開口数 0.75) を用い、マスクパターンを介して露光した。その後に、表3に示す条件でPEBを行った後、 2.38 重量%のTMAH水溶液により、 25°C で60秒現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型レジストパターンを形成した。このとき、寸法 100 nm の1ライン10スペース (1 L 10 S) マスクを介して形成した線幅が、線幅 70 nm のラインに形成される露光量を最適露光量とし、この最適露光量を「感度3」とした。

【0112】

粗密差 (nm)：

下記実施例14～22および比較例2に関して、前記「感度3」の測定に記載の前記寸法 100 nm の1ライン10スペース (1 L 10 S) マスクに代えて、寸法 100 nm の1対1.2ライン・アンド・スペースのマスクを介して形成した線幅と、前記「感度3」の測定に記載の方法によって形成した線幅との差を下記式に基づいて求め、これを「粗密差」(単位: nm)とした。

$$\text{粗密差} = [\text{線幅: 1対1.2ライン}] - [\text{線幅: 1対10ライン}]$$

この粗密差の絶対値が、 15 nm 未満であれば良好であると評価し、 15 nm 以上であれば不良であると評価した。

【0113】

スペースのDOF：

下記実施例14～22および比較例2に関して、前記「感度2」の測定に記載の方法に準じて、形成される孤立スペースの線幅が 120 nm となるような寸法の孤立スペースのマスクを選択した。次いで、前記のとおり形成される孤立スペースの線幅が 120 nm となる場合の焦点深度の範囲を測定した。前記範囲が、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上であれば良好であると評価し、 $0.3 \mu\text{m}$ 未満であれば不良であると評価した。

【0114】

PEB温度依存性：

下記実施例14～22および比較例2に関して、前記「感度2」の測定に記載の前記線幅 110 nm の1対1ライン・アンド・スペースを形成するPB/PEB条件を基準として、前記基準のPEB温度 $+2^\circ\text{C}$ に設定した温度で、前記「感度2」の測定と同様にし

10

20

30

40

50

て寸法 110 nm の 1 対 1 ライン・アンド・スペースのマスクを介して形成された線幅を CD1 (+2 °C) とする。同様に、前記基準の PEB 温度 -2 °C に設定した温度で形成された線幅を CD2 (-2 °C) とする。

前記 CD1 および CD2 の値に基づき、前記基準の PEB 温度と前記設定温度との差異により生じる線幅の変化を下記式によって求め、その値を PEB 温度依存性として表示した。

$$\text{PEB 温度依存性} = (CD2 - CD1) / 4 \quad [\text{nm} / °\text{C}]$$

この値が小さいほど、PEB 温度依存性については良好であることを意味する。

【0115】

合成例 1

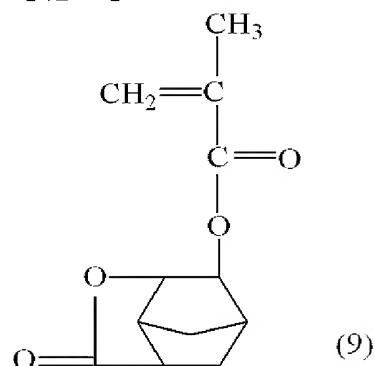
10

一般式 (1 m) において $R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$ である化合物 (化合物 a) を 26.46 g (25 モル %) 、一般式 (3 m) において $R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$ である化合物 (化合物 b) を 13.30 g (15 モル %) 、式 (9) :

【0116】

【化5】

20



で表されるラクトンメタクリレート (化合物 c) を 60.24 g (60 モル %) およびアゾビスイソ酪酸ジメチル 6.24 g を、2-ブタノン 300 g に溶解して均一溶液としたモノマー溶液を準備した。また、2-ブタノン 100 g を投入した 1000 ミリリットル三口フラスコ内を 30 分間窒素でバージしたのち、フラスコ内を攪拌しながら 80 °C に加熱し、前記モノマー溶液を滴下漏斗を用いて、12 ミリリットル / 5 分の速度で滴下した。滴下開始時を重合開始時点として、80 °C で重合を 5 時間実施した。重合終了後、反応溶液を 30 °C 以下に冷却して、メタノール 2,000 g 中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、白色粉末をメタノール 400 g と混合してスラリーとし攪拌する操作を 2 回繰り返して洗浄したのち、炉別し、50 °C にて 17 時間乾燥して、白色粉末の樹脂 (69 g、収率 69 重量 %) を得た。

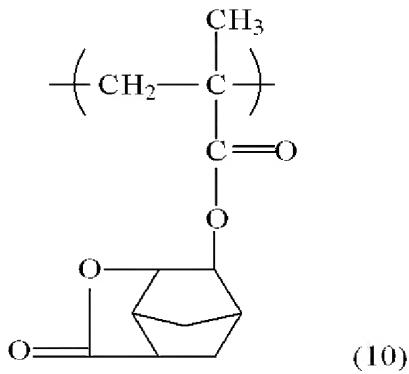
30

この樹脂は、Mw が 6,500 であり、繰返し単位 (1) (但し、 $R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -CH_3$) 、繰返し単位 (3) (但し、 $R^1 : -CH_3$ 、 $R^2 : -C_2H_5$) 、および式 (10) :

40

【0117】

【化6】



10

で表される前記化合物cに由来する繰り返し単位の含有率が25.1:14.0:60.9(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-1)とする。

【0118】

合成例2

一般式(2m)において $R^1: -CH_3$ 、 $R^2: -CH_3$ である化合物(化合物d)を20.53g(25モル%)、化合物bを14.37g(15モル%)、化合物cを65.10g(60モル%)およびアゾビスイソ酪酸ジメチル6.74gを、2-ブタノン300gに溶解して均一溶液としたモノマー溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂(73g、収率73重量%)を得た。

この樹脂は、 M_w が7,200であり、繰り返し単位(2)(但し、 $R^1: -CH_3$ 、 $R^2: -CH_3$)、繰り返し単位(3)(但し、 $R^1: -CH_3$ 、 $R^2: -C_2H_5$)および式(10)で表される繰り返し単位の含有率が24.8:14.5:60.7(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-2)とする。

【0119】

合成例3

一般式(4m)において $R^1: -CH_3$ 、 $R^2: -CH_3$ である化合物(化合物e)を25.56g(25モル%)、一般式(4m)において $R^1: -CH_3$ 、 $R^2: -C_2H_5$ である化合物(化合物f)を16.26g(15モル%)、化合物cを58.18g(60モル%)およびアゾビスイソ酪酸ジメチル6.02gを、2-ブタノン300gに溶解して均一溶液としたモノマー溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂(78g、収率78重量%)を得た。

この樹脂は、 M_w が7,600であり、繰り返し単位(4)(但し、 $R^1: -CH_3$ 、 $R^2: -CH_3$)、繰り返し単位(4)(但し、 $R^1: -CH_3$ 、 $R^2: -C_2H_5$)および式(10)で表される繰り返し単位の含有率が24.8:14.4:60.8(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-3)とする。

【0120】

合成例4

化合物aを25.03g(25モル%)、一般式(1m)において $R^1: -CH_3$ 、 $R^2: -C_2H_5$ である化合物(化合物g)を21.23g(20モル%)、化合物cを28.49g(30モル%)、下記式(11)

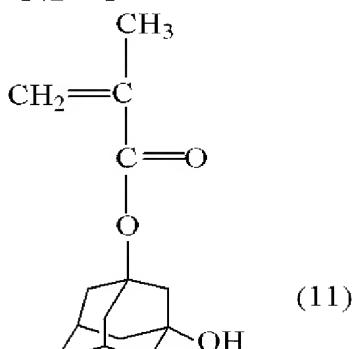
20

30

40

【0121】

【化7】



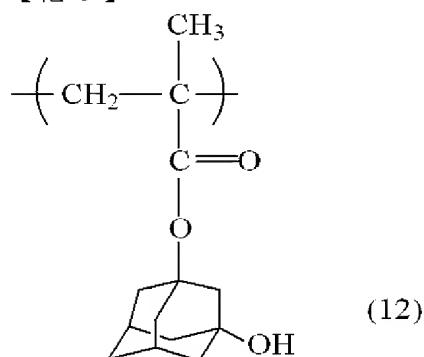
10

で表される3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート（化合物h）25.25g（25モル%）およびアゾビスイソ酪酸ジメチル6.00gを、2-ブタノン200gに溶解して均一溶液としたモノマー溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂（75g、収率75重量%）を得た。

この樹脂は、 M_w が7,300であり、繰返し単位（1）（但し、 R^1 ：-CH₃、 R^2 ：-CH₃）、繰返し単位（1）（但し、 R^1 ：-CH₃、 R^2 ：-C₂H₅）、前記式（10）で表される繰返し単位、および下記式（12）

【0122】

【化8】



20

30

で表される繰り返し単位の含有率が25.1：14.0：31.1：29.8（モル%）の共重合体であった。この樹脂を樹脂（A-4）とする。

【0123】

合成例5

化合物aを38.59g（38モル%）、一般式（1m）において R^1 ：-CH₃、 R^2 ：-C₂H₅である化合物（化合物g）を16.14g（15モル%）、化合物cを45.27g（47モル%）およびアゾビスイソ酪酸ジメチル5.98gを、2-ブタノン300gに溶解して均一溶液としたモノマー溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂（72g、収率72重量%）を得た。

この樹脂は、 M_w が7,000であり、繰返し単位（1）（但し、 R^1 ：-CH₃、 R^2 ：-CH₃）、繰返し単位（1）（但し、 R^1 ：-CH₃、 R^2 ：-C₂H₅）、式（10）で表される繰り返し単位の含有率が37.1：13.0：49.9（モル%）の共重合体であった。この樹脂を樹脂（A-5）とする。

【0124】

合成例6

化合物aを38.24g（38モル%）、一般式（5m）において R^1 ：-CH₃、 R^2 ：-CH₃である化合物（化合物h）を16.90g（15モル%）、化合物cを44.86g（47モル%）およびアゾビスイソ酪酸ジメチル5.93gを、2-ブタノン3

40

50

0.0 g に溶解して均一溶液としたモノマー溶液を用いた以外は、合成例 1 と同様にして、白色粉末の樹脂 (7.1 g、収率 7.1 重量 %) を得た。

この樹脂は、M_w が 7,600 であり、繰返し単位 (1) (但し、R¹ : -CH₃、R² : -CH₃)、繰返し単位 (5) (但し、R¹ : -CH₃、R² : -CH₃)、式 (10) で表される繰り返し単位の含有率が 37.5 : 15.1 : 47.4 (モル %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-6) とする。

【0125】

合成例 7

化合物 a を 39.25 g (38 モル %)、一般式 (6 m) において R¹ : -CH₃、R² : -CH₃ である化合物 (化合物 i) を 14.70 g (15 モル %)、化合物 c を 46.05 g (47 モル %) およびアゾビスイソ酪酸ジメチル 6.09 g を、2-ブタノン 300 g に溶解して均一溶液としたモノマー溶液を用いた以外は、合成例 1 と同様にして、白色粉末の樹脂 (7.7 g、収率 7.7 重量 %) を得た。

この樹脂は、M_w が 7,800 であり、繰返し単位 (1) (但し、R¹ : -CH₃、R² : -CH₃)、繰返し単位 (6) (但し、R¹ : -CH₃、R² : -CH₃)、式 (10) で表される繰り返し単位の含有率が 37.7 : 14.7 : 47.6 (モル %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-7) とする。

【0126】

合成例 8

一般式 (1 m) において R¹ : -H、R² : -C₂H₅ である化合物 (化合物 j) を 16.07 g (15 モル %)、一般式 (6 m) において R¹ : -H、R² : -CH₃ である化合物 (化合物 k) を 36.18 g (38 モル %)、化合物 c を 47.75 g (47 モル %) およびアゾビスイソ酪酸ジメチル 6.31 g を、2-ブタノン 300 g に溶解して均一溶液としたモノマー溶液を用いた以外は、合成例 1 と同様にして、白色粉末の樹脂 (7.5 g、収率 7.5 重量 %) を得た。

この樹脂は、M_w が 7,300 であり、繰返し単位 (1) (但し、R¹ : -H、R² : -C₂H₅)、繰返し単位 (6) (但し、R¹ : -H、R² : -CH₃)、式 (10) で表される繰り返し単位の含有率が 13.9 : 37.2 : 48.9 (モル %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-8) とする。

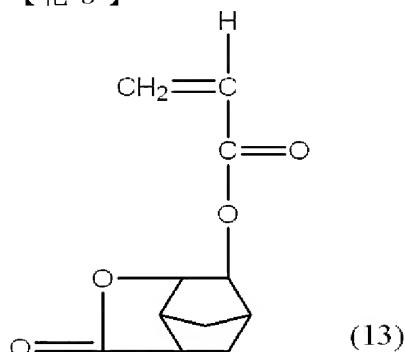
【0127】

合成例 9

化合物 a を 36.72 g (35 モル %)、化合物 g を 16.68 g (15 モル %)、式 (13) :

【0128】

【化9】



で表されるラクトンアクリレート (化合物 1) を 46.61 g (50 モル %) およびアゾビスイソ酪酸ジメチル 6.18 g を、2-ブタノン 300 g に溶解して均一溶液としたモノマー溶液を用いた以外は、合成例 1 と同様にして、白色粉末の樹脂 (7.6 g、収率 7.6 重量 %) を得た。

10

20

30

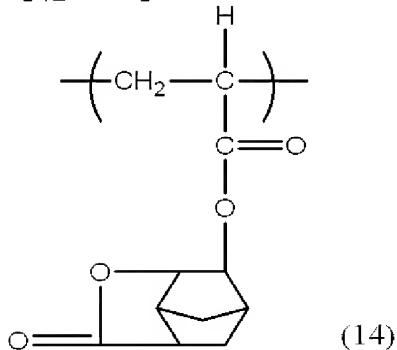
40

50

この樹脂は、M_wが5,600であり、繰返し単位(1)（但し、R¹：-CH₃、R²：-CH₃）、繰返し単位(1)（但し、R¹：-CH₃、R²：-C₂H₅）、および式(14)：

【0129】

【化10】



10

で表される前記化合物1に由来する繰り返し単位の含有率が34.2：14.1：51.7（モル%）の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-9)とする。

【0130】

合成例10

化合物aを36.37g（35モル%）、一般式(5m)においてR¹：-CH₃、R²：-CH₃である化合物（化合物m）を17.46g（15モル%）、化合物1を47.03g（50モル%）およびアゾビスイソ酪酸ジメチル6.12gを、2-ブタノン300gに溶解して均一溶液としたモノマー溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂（77g、収率77重量%）を得た。

この樹脂は、M_wが5,600であり、繰返し単位(1)（但し、R¹：-CH₃、R²：-CH₃）、繰返し単位(5)（但し、R¹：-CH₃、R²：-CH₃）、式(14)で表される繰り返し単位の含有率が33.8：14.1：52.1（モル%）の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-10)とする。

【0131】

合成例11

化合物mを38.23g（35モル%）、化合物gを15.51g（15モル%）、化合物cを46.26g（50モル%）およびアゾビスイソ酪酸ジメチル5.80gを、2-ブタノン300gに溶解して均一溶液としたモノマー溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂（77g、収率77重量%）を得た。

この樹脂は、M_wが6,500であり、繰返し単位(5)（但し、R¹：-CH₃、R²：-CH₃）、繰返し単位(1)（但し、R¹：-CH₃、R²：-C₂H₅）、式(10)で表される繰り返し単位の含有率が32.7：10.3：56.0（モル%）の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-11)とする。

【0132】

合成例12

化合物mを39.38g（35モル%）、化合物gを15.98g（15モル%）、化合物1を47.03g（50モル%）およびアゾビスイソ酪酸ジメチル5.92gを、2-ブタノン300gに溶解して均一溶液としたモノマー溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂（76g、収率76重量%）を得た。

この樹脂は、M_wが5,900であり、繰返し単位(5)（但し、R¹：-CH₃、R²：-CH₃）、繰返し単位(1)（但し、R¹：-CH₃、R²：-C₂H₅）、式(14)で表される繰り返し単位の含有率が34.2：13.8：52.2（モル%）の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-12)とする。

【0133】

20

30

40

50

合成例 1-3

化合物nを35.64g(35モル%)、化合物jを16.25g(15モル%)、化合物1を48.12g(50モル%)およびアゾビスイソ酪酸ジメチル6.38gを、2-ブタノン300gに溶解して均一溶液としたモノマー溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂(76g、収率76重量%)を得た。

この樹脂は、M_wが6,900であり、繰返し単位(5)(但し、R¹:-H、R²:-CH₃)、繰返し単位(1)(但し、R¹:-H、R²:-C₂H₅)、式(14)で表される繰り返し単位の含有率が34.1:13.6:52.3(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-1-3)とする。

【0134】合成例 1-4

化合物aを42.40g(40モル%)、一般式(2m)においてR¹:-CH₃、R²:-C₂H₅である化合物(化合物o)を12.37g(15モル%)、化合物cを45.24g(45モル%)およびアゾビスイソ酪酸ジメチル8.33gを、2-ブタノン300gに溶解して均一溶液としたモノマー溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂(65g、収率65重量%)を得た。

この樹脂は、M_wが6,200であり、繰返し単位(1)(但し、R¹:-CH₃、R²:-CH₃)、繰返し単位(2)(但し、R¹:-CH₃、R²:-C₂H₅)および式(10)で表される繰り返し単位の含有率が37.6:13.4:49.0(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-1-4)とする。

【0135】合成例 1-5

化合物aを44.63g(42モル%)、化合物oを14.05g(17モル%)、化合物cを41.32g(41モル%)およびアゾビスイソ酪酸ジメチル8.35gを、2-ブタノン300gに溶解して均一溶液としたモノマー溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂(73g、収率73重量%)を得た。

この樹脂は、M_wが5,900であり、繰返し単位(1)(但し、R¹:-CH₃、R²:-CH₃)、繰返し単位(2)(但し、R¹:-CH₃、R²:-C₂H₅)および式(10)で表される繰り返し単位の含有率が39.2:17.1:43.8(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-1-5)とする。

【0136】合成例 1-6

化合物aを44.07g(42モル%)、化合物oを8.16g(10モル%)、化合物cを47.77g(48モル%)およびアゾビスイソ酪酸ジメチル8.24gを、2-ブタノン300gに溶解して均一溶液としたモノマー溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂(78g、収率78重量%)を得た。

この樹脂は、M_wが5,900であり、繰返し単位(1)(但し、R¹:-CH₃、R²:-CH₃)、繰返し単位(2)(但し、R¹:-CH₃、R²:-C₂H₅)および式(10)で表される繰り返し単位の含有率が38.7:10.4:50.9(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-1-6)とする。

【0137】合成例 1-7(比較用)

化合物aを41.28g(40モル%)、化合物cを58.72g(60モル%)およびアゾビスイソ酪酸ジメチル6.00gを、2-ブタノン200gに溶解して均一溶液としたモノマー溶液を用いた以外は、合成例1と同様にして、白色粉末の樹脂を得た(76g、収率76重量%)。

この樹脂は、M_wが7,500であり、繰返し単位(1)および式(8)で表される繰り返し単位の含有率が39.5:60.5(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(R-1)とする。

【0138】

10

20

30

40

50

実施例 1～2 および比較例 1～2

表 1 または表 2 に示す成分および量からなる各組成物について、上記項目について各種評価を行った。その評価結果を表 4 または表 5 に示す。なお、表 1 または表 2 において、樹脂 (A-1)～(A-16) および (R-1) 以外の成分は以下の通りである。また、表 1 または表 2 に記載の「部」は重量部を意味する。

【0139】

酸発生剤 (B)

B-1 : 1-(4-n-ブトキシナフチル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

10

B-2 : トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

B-3 : 4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

【0140】

酸拡散制御剤 (D)

D-1 : N-t-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール

D-2 : 3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール

D-3 : N-t-ブトキシカルボニル-4-ヒドロキシピペリジン

D-4 : 2, 6-ジイソプロピルアニリン

脂環式化合物 (E)

E-1 : デオキシコール酸 t-ブトキシカルボニルメチル

20

E-2 : リトコール酸 t-ブトキシカルボニルメチル

E-3 : 3-[2-ヒドロキシ-2, 2-ビス(トリフルオロメチル)エチル] テトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカン

【0141】

溶剤 (C)

C-1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

C-2 : 2-ヘプタノン

C-3 : シクロヘキサン

C-4 : γ-ブチロラクトン

30

【0142】

【表1】

	樹脂 (部)	酸発生剤 (B) (部)	酸拡散抑制 剤 (D) (部)	脂環式化合 物 (E) (部)	溶剤 (C) (部)
実施例 1	A-1 (94)	B-1 (5)	D-1 (0.20)	E-1 (6)	C-1 (650) C-2 (200)
実施例 2	A-2 (94)	B-1 (5)	D-1 (0.20)	E-1 (6)	C-1 (650) C-2 (200)
実施例 3	A-3 (94)	B-1 (5)	D-1 (0.20)	E-1 (6)	C-1 (650) C-2 (200)
実施例 4	A-4 (94)	B-1 (5)	D-1 (0.20)	E-1 (6)	C-1 (650) C-2 (200)
実施例 5	A-5 (94)	B-2 (2) B-3 (1)	D-2 (0.25)	E-1 (6)	C-1 (650) C-3 (200)
実施例 6	A-6 (94)	B-2 (2) B-3 (1)	D-2 (0.25)	E-1 (6)	C-1 (650) C-3 (200)
実施例 7	A-7 (94)	B-2 (2) B-3 (1)	D-2 (0.25)	E-1 (6)	C-1 (650) C-3 (200)
実施例 8	A-8 (94)	B-2 (2) B-3 (1)	D-2 (0.25)	E-1 (6)	C-1 (650) C-3 (200)
実施例 9	A-9 (94)	B-2 (2) B-3 (1)	D-2 (0.25)	E-1 (6)	C-1 (650) C-3 (200)
実施例 10	A-10 (94)	B-2 (2) B-3 (1)	D-2 (0.25)	E-1 (6)	C-1 (650) C-3 (200)
実施例 11	A-11 (94)	B-2 (2) B-3 (1)	D-2 (0.25)	E-1 (6)	C-1 (650) C-3 (200)
実施例 12	A-12 (94)	B-2 (2) B-3 (1)	D-2 (0.25)	E-1 (6)	C-1 (650) C-3 (200)
実施例 13	A-13 (94)	B-2 (2) B-3 (1)	D-2 (0.25)	E-1 (6)	C-1 (650) C-3 (200)
比較例 1	R-1 (94)	B-1 (5)	D-1 (0.20)	E-1 (6)	C-1 (450) C-2 (200)

10

20

30

【0 1 4 3】

【表2】

	樹脂 (部)	酸発生剤 (B) (部)	酸拡散制御 剤 (D) (部)	脂環式化合 物 (E) (部)	溶剤 (C) (部)
実施例 14	A-14 (94)	B-2 (2) B-3 (1)	D-2 (0.25)	E-1 (6)	C-1 (750) C-3 (350)
実施例 15	A-14 (96)	B-1 (3) B-2 (2)	D-3 (0.52)	E-2 (4)	C-1 (930) C-3 (400)
実施例 16	A-14 (96)	B-1 (3) B-2 (2)	D-3 (0.52)	E-2 (4) E-3 (2)	C-1 (930) C-3 (400)
実施例 17	A-14 (100)	B-2 (3)	D-4 (0.43)	E-3 (2)	C-1 (930) C-3 (400)
実施例 18	A-14 (100)	B-2 (3)	D-4 (0.43)		C-1 (1270) C-4 (20)
実施例 19	A-15 (96)	B-1 (3) B-2 (2)	D-3 (0.52)	E-2 (4)	C-1 (930) C-3 (400)
実施例 20	A-16 (100)	B-1 (4)	D-4 (0.50)	E-3 (2)	C-1 (930) C-3 (400)
実施例 21	A-6 (94)	B-2 (2) B-3 (1)	D-2 (0.25)	E-1 (6)	C-1 (750) C-3 (350)
実施例 22	A-6 (96)	B-1 (3) B-2 (2)	D-3 (0.52)	E-2 (4)	C-1 (650) C-3 (200)
比較例 2	R-1 (96)	B-1 (3) B-2 (2)	D-3 (0.52)	E-2 (4)	C-1 (930) C-3 (400)

10

20

【0 1 4 4】

【表3】

	P B (温度)	P B (時間)	P E B (温度)	P E B (時間)	現像 時間
実施例 14	115	90	105	90	30
実施例 15	120	90	110	90	40
実施例 16	120	90	110	90	40
実施例 17	125	90	110	90	60
実施例 18	125	90	110	90	60
実施例 19	120	90	110	90	40
実施例 20	125	90	110	90	60
実施例 21	115	90	115	90	30
実施例 22	120	90	120	90	40
比較例 2	130	90	130	90	40

10

20

【0 1 4 5】

【表4】

放 射 線 透 過 率 (193nm, %)	感 度 (J/m ²)	解 像 度 (μm)	ト ラ イ ェ ッ チ ク 、 耐 性	パ タ ー ン プロ フ ア イ ル
実施例 1	7 5	1 3 0	0. 1 3	1. 0
実施例 2	7 3	1 3 5	0. 1 3	0. 9
実施例 3	7 4	1 4 0	0. 1 3	1. 0
実施例 4	7 5	1 2 8	0. 1 3	1. 0
実施例 5	7 6	1 3 7	0. 1 3	1. 0
実施例 6	7 5	1 3 0	0. 1 3	1. 0
実施例 7	7 5	1 2 7	0. 1 3	0. 9
実施例 8	7 6	1 2 5	0. 1 3	1. 0
実施例 9	7 4	1 4 0	0. 1 3	0. 9
実施例1 0	7 6	1 4 4	0. 1 3	0. 9
実施例1 1	7 6	1 2 0	0. 1 3	0. 9
実施例1 2	7 6	1 2 2	0. 1 3	0. 9
実施例1 3	7 4	1 3 8	0. 1 3	0. 9
比較例 1	7 5	1 8 0	0. 1 4	1. 0

10

20

30

【0 1 4 6】

【表 5】

	感度 2 (J/m ²)	感度 3 (J/m ²)	粗密 差	スペー ス D O F	P E B 温度依 存性(n m/°C)
実施例1 4	2 9 0	2 7 0	良好	良好	7 . 4
実施例1 5	2 6 0	2 4 0	良好	良好	6 . 5
実施例1 6	2 5 0	2 4 0	良好	良好	6 . 3
実施例1 7	3 2 0	2 9 0	良好	良好	5 . 2
実施例1 8	3 3 0	3 0 5	良好	良好	4 . 9
実施例1 9	2 3 0	2 2 0	良好	良好	6 . 8
実施例2 0	3 1 0	2 9 0	良好	良好	5 . 1
実施例2 1	3 0 0	2 8 0	良好	良好	1 3 . 2
実施例2 2	2 5 0	2 3 0	良好	良好	1 4 . 3
比較例 2	3 2 0	2 6 0	良好	不良	1 7 . 3

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 松田 大一

東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R 株式会社内

(72)発明者 中村 敦

東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R 株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC04 AC08 AD03 BE07 BE10 BG00

CB14 CB41 CB42 CC03 FA17

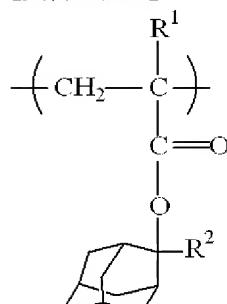
4J100 AL03R AL08P AL08Q AL08R AL09R BA03P BA03R BA04R BA11P BA11R

BA15R BC02R BC03P BC03Q BC04P BC04Q BC04R BC07P BC07Q BC08P

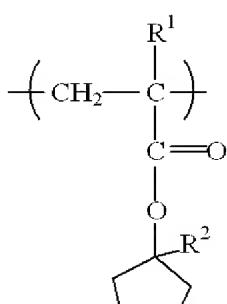
BC08Q BC08R BC09P BC09Q BC09R BC12R BC22R BC27R BC53P BC53R

CA04 CA05 FA03 JA37

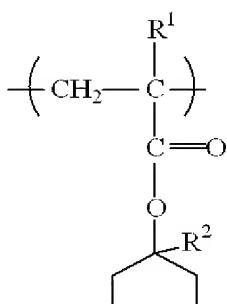
【要約の続き】



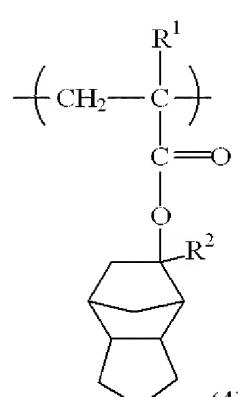
(1)



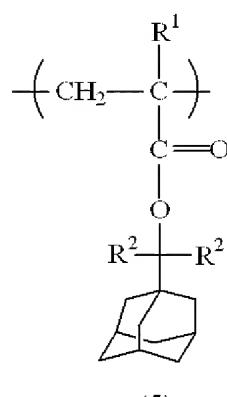
(2)



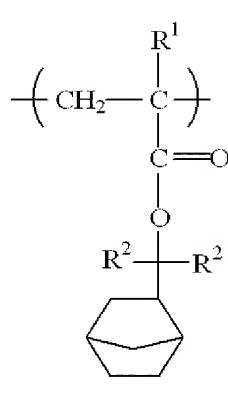
(3)



(4)



(5)



(6)

[一般式(1)～(6)の各式において、R¹は水素原子またはメチル基を示し、R²は炭素数1～4の置換基を有してもよいアルキル基を示し、R²が複数存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。]

【選択図】 なし